

MENU	SEARCH	INDEX	DETAIL	JAPANESE
----------------------	------------------------	-----------------------	------------------------	--------------------------

1/1

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-281911
(43)Date of publication of application : 10.10.2001

(51)Int.Cl. G03G 9/08

(21)Application number : 2000-089749 (71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD
(22)Date of filing : 28.03.2000 (72)Inventor : SHIGEMORI KAZUNORI

(54) TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a toner with which an excellent picture can be obtained even on recycled paper.

SOLUTION: The toner is prepared by adding spheric organic fine particles having 0.05 to 1 μ m volume average particle size and 1.0 to 1.3 sphericity, silicon compound particles having 0.03 to 1 μ m volume average particle size and 1.0 to 1.3 sphericity, and silicon oxide and titanium oxide having 5 to 40 nm volume average particle diameter as external additives to spheric color particles.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-281911
(P2001-281911A)

(43) 公開日 平成13年10月10日 (2001. 10. 10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
G 0 3 G 9/08	3 7 2	G 0 3 G 9/08	3 7 2 2 H 0 0 5
	3 7 4		3 7 4
	3 7 5		3 7 5

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-89749 (P2000-89749)

(22) 出願日 平成12年3月28日 (2000. 3. 28)

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 重森 和法

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

Fターム (参考) 2H005 AA08 AA15 CA02 CA03 CB07

CB13 EA05 EA10

(54) 【発明の名称】 トナー

(57) 【要約】

【課題】 再生紙でも優れた画像が得られるトナーを提供する。

【解決手段】 球形の着色粒子に、外添剤として体積平均粒径が0.05~1 μ m、球形度1.0~1.3の球形の有機微粒子と、体積平均粒径が0.03~1 μ m、球形度1.0~1.3の球形のケイ酸化合物粒子と、体積平均粒径が5~40nmの酸化ケイ素、酸化チタンとを添加する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 球形度が1～1.3である実質的に球形の着色粒子と、平均粒径が0.05～1 μ m、球形度が1～1.3の球形の有機微粒子と、平均粒径が0.03～1 μ m、球形度が1～1.3の球形のケイ酸化合物粒子と、平均粒径が5～40nmの無機微粒子とを含有するトナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電記録法等によって形成される静電潜像を現像するためのトナーに関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、電子写真装置や静電記録装置等の画像形成装置において形成される静電潜像は、先ず、トナーにより現像され、次いで、形成されたトナー像は、必要に応じて紙等の転写材上に転写された後、加熱、加圧、溶剤蒸気など種々の方式により定着される。トナーとしては、一般に、結着樹脂成分となる熱可塑性樹脂中に、着色剤、帯電制御剤、離型剤等を溶融混合して均一に分散させて組成物とした後、該組成物を粉碎、分級することにより着色粒子を得る粉碎法による粉碎トナー、あるいは結着樹脂原料である重合性単量体中に着色剤、帯電制御剤、離型剤等を溶解あるいは分散させ、重合開始剤を添加後、重合温度に加温し、重合後、濾過、洗浄、脱水、乾燥することにより着色粒子を得る重合トナーとが一般的に使用されている。こうした方法により、ある程度優れた特性を有するトナーを製造することはできるが、より高画質であること、高温高湿や低温低湿などの劣悪な環境下でも安定した画質を与えることなど画質の向上に関する要請は高まる一方である。

【0003】こうした要請に、結着樹脂の設計や、帯電制御剤や離型剤などの機能性成分を含有させることで対応する提案がされているほか、得られた着色粒子に、有機又は無機の微粒子に代表される外添剤を添加して、トナーの画質向上を図る提案もある。例えば、特開平6-194864号公報は、外添剤として、シリカ微粒子と有機微粒子とを併用することで、重合トナーに十分な流動性と帯電性を確保し、良好な画質を得ることができることを開示している。特開平4-186251号公報は、外添剤として、酸化チタンやアルミナなどの流動性向上剤と、有機微粒子と、重量平均粒径0.2～2.5 μ mの含ケイ素化合物とを用いることを提案している。当該公報の実施例において、こうした3成分の外添剤を、ポリエステル系粉碎トナーに添加して得られる磁性二成分トナーは、有機半導体（OPC）感光体を用いたカラー画像を電子写真方式で得る場合、感光体を痛めることなく鮮明な画像を、連続印刷を可能にすることが示されている。また、特開平11-327194号公報では、非磁性の粉碎トナーに外添剤として、粒径20～5

0nmの球形のシリカや酸化チタンなどの球形酸化粒子と、粒径50～300nmの球形酸化微粒子とを併用すると、温度や湿度の変化があっても良好な画質を形成できると報告されている。

【0004】ところで近年、環境保護の観点から、オフィスを中心に再生紙の利用が広まっている。またオフィスでは、連続印刷の機会が多く、高速印刷機が使用される傾向にある。従って、ここ最近では高速印刷機で再生紙に連続印刷しても良好な画質は必要とされている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、従来のトナーを再生紙に適用したところ、カブリ、かすれの多い、印字濃度が低い画像しか得られないことが分かった。そこで、再生紙においても良好な画像を得るべく鋭意検討した結果、特定の球形度と特定の粒径の有機微粒子とシリカ微粒子と、比較的小粒径の無機微粒子とを、球形の着色粒子に外添剤として用いると、この課題を解決することを見だし、本発明を完成するに至った。

【0006】

【課題を解決するための手段】かくして本発明によれば、球形度が1～1.3である実質的に球形の着色粒子と、平均粒径が0.1～1 μ m、球形度が1～1.3の球形の有機微粒子と、平均粒径が0.1～1 μ m、球形度が1～1.3の球形のケイ酸化合物粒子と、平均粒径が5～40nmの無機微粒子とを含有するトナーが提供される。本発明において球形度は、粒子の絶対最大長を直径とした円の面積（ S_c ）を粒子の実質投影面積（ S_r ）で割った値（ S_c/S_r ）である。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳述する。本発明のトナーは、着色粒子と3種類以上の微粒子からなる外添剤を有する。

【0008】本発明に使用される着色粒子は、例えば結着樹脂や着色剤、必要に応じてその他の添加剤等を溶融混練し、冷却後所望の粒径分布となるように粉碎・分級する粉碎法によって製造しても、例えば適当な水系媒体中で結着樹脂の原料となる重合性単量体と着色剤と、必要に応じてその他の添加剤とを含む重合性単量体を重合する重合法によって製造しても良い。再生紙でも良好な画質を与えるトナーを得る観点から重合法により製造したものを好ましい。重合法による製造は、通常、懸濁重合法、乳化重合法、分散重合法などによって行われる。

【0009】また、着色粒子はカプセル構造やコアシェル構造などという、異なる重合体を組み合わせて得られるカプセル構造であってもよい。カプセル構造の着色粒子（以下、カプセルトナーということがある）は粉碎法により得られたものでも、重合法により得られたものでもあっても良い。

【0010】着色粒子の粒径は、体積平均粒径（ d_v ）

が3～12 μm 、好ましくは4～10 μm であり、体積平均粒径と個数平均粒径(d_n)の比(d_v/d_n)が1～1.4の範囲のものであるのが望ましい。

【0011】(結着樹脂)結着樹脂の具体例としては、従来からトナーに広く用いられている樹脂類、例えば、ポリスチレン、ポリ ρ -クロルスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレンおよびその置換体の重合体；スチレン- ρ -クロルスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタレン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン- α -クロロメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体等のスチレン共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族または脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックス等が挙げられ、これらは単独あるいは混合して使用できる。

【0012】(重合性単量体)重合法による着色粒子製造に用いられる好ましい重合性単量体として、モノビニル系単量体を挙げることができる。具体的にはスチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等のスチレン系単量体；アクリル酸、メタクリル酸；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸イソボニル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸イソボニル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリルアミド、メタクリルアミド等のアクリル酸またはメタクリル酸の誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン等のモノオレフィン系単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル；ビニルメチルケトン、メチルイソプロペニルケトン等のビニルケトン；2-ビニルピリジン、

4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン等の含窒素ビニル化合物；などのモノビニル系単量体が挙げられる。モノビニル系単量体は、単独で用いてもよいし、複数の単量体を組み合わせて用いてもよい。これらモノビニル系単量体のうち、スチレン系単量体や、スチレン系単量体とアクリル酸もしくはメタクリル酸の誘導体との併用などが好適に用いられる。

【0013】(架橋性化合物)重合法による着色粒子製造において、架橋性単量体や架橋性重合体などの架橋性化合物を重合性単量体と共に用いることはホットオフセット改善に有効である。架橋性単量体は、2以上の重合可能な炭素-炭素不飽和二重結合を有する単量体である。具体的には、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、およびこれらの誘導体等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート等のジエチレン性不飽和カルボン酸エステル；1,4-ブタンジオール、1,9-ノナンジオール等の脂肪族両末端アルコール由来の(メタ)アクリレート；N,N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル等のジビニル化合物；3個以上のビニル基を有する化合物等を挙げることができる。架橋性重合体は、分子内に2個以上の水酸基を有するポリエチレンやポリプロピレン、ポリエステルやポリシロキサン由来の(メタ)アクリレート等を挙げることができる。これらの架橋性単量体および架橋性重合体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。使用量は、重合性単量体100重量部当たり、通常10重量部以下、好ましくは0.1～2重量部である。こうした重合性単量体や架橋性化合物が重合して結着樹脂となる。

【0014】(重合開始剤)重合法による着色粒子製造で用いる重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2,2'-アゾビス-2-メチル-N-1,1'-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチルプロピオアミド、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)等のアゾ化合物；メチルエチルパーオキシド、ジ- t -ブチルパーオキシド、アセチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、 t -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、 t -ブチルパーブチルネオデカノエート、 t -ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、 t -ブチルパーオキシビバレート、 t -ヘキシルパーオキシビバレート、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ- t -ブチルパーオキシイソフタレート、1,1',3,3'-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、 t -

ブチルパーオキシソブチレート等の過酸化物類などを例示することができる。また、これら重合開始剤と還元剤とを組み合わせたレドックス開始剤を挙げることができる。

【0015】こうした中でも特に、使用される重合性単量体に可溶性油溶性の重合開始剤を選択することが好ましく、必要に応じて水溶性の重合開始剤をこれと併用することもできる。上記重合開始剤は、重合性単量体100重量部に対して、0.1～20重量部、好ましくは0.3～15重量部、更に好ましくは0.5～10重量部用いる。重合開始剤は、重合性単量体組成物中に予め添加することができるが、場合によっては、造粒工程終了後の懸濁液に添加することもできる。

【0016】（着色剤）着色粒子に含まれる着色剤としては、カーボンブラック、チタンホワイトの他、あらゆる顔料および／または染料を用いることができる。黒色のカーボンブラックは、一次粒径が20～40nmであるものを用いるが良い。一次粒径が小さいとカーボンブラックの分散が得られず、かぶりの多いトナーになる。一方、一次粒径が大きいカーボンブラックを用いると、多価芳香族炭化水素化合物の量が多くなって、環境安全性が低下することがある。

【0017】フルカラートナーを得る場合、通常、イエロー着色剤、マゼンタ着色剤およびシアン着色剤を使用する。イエロー着色剤としては、アゾ系顔料、縮合多環系顔料等の化合物が用いられる。具体的にはC. I. ピグメントイエロー3、12、13、14、15、17、62、65、73、83、90、93、97、120、138、155、180および181等が挙げられる。

【0018】マゼンタ着色剤としては、アゾ系顔料、縮合多環系顔料等の化合物が用いられる。具体的にはC. I. ピグメントレッド48、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、144、146、149、163、170、184、185、187、202、206、207、209、251、C. I. ピグメントバイオレット19等が挙げられる。

【0019】シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物およびその誘導体、アントラキノン化合物等が利用できる。具体的にはC. I. ピグメントブルー2、3、6、15、15:1、15:2、15:3、15:4、16、17、および60等が挙げられる。こうした着色剤の使用量は、結着樹脂または重合性単量体100重量部に対して1～10重量部である。

【0020】（その他の添加剤）トナーの性能を向上させるため、離型剤や帯電制御剤などが添加できる。重合法による製造に際して、更に分子量調整剤などを添加することもできる。

【0021】離型剤としては、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレ

ンなどの低分子量ポリオレフィンワックス類や分子末端酸化低分子量ポリプロピレン、分子末端をエポキシ基に置換した低分子量末端変性ポリプロピレンおよびこれらと低分子量ポリエチレンのブロックポリマー、分子末端酸化低分子量ポリエチレン、分子末端をエポキシ基に置換した低分子量ポリエチレンおよびこれらと低分子量ポリプロピレンのブロックポリマーなどの末端変性ポリオレフィンワックス類；キャンデリラ、カルナウバ、ライス、木ロウ、ホホバなどの植物系天然ワックス；パラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラクタムなどの石油系ワックスおよびその変性ワックス；モンタン、セレンシン、オゾケライト等の鉱物系ワックス；フィッシャートロブシュワックスなどの合成ワックス；ペンタエリスリトールテトラミリスレート、ペンタエリスリトールテトラパルミテート、ジペンタエリスリトールヘキサミリスレートなどの多官能エステル化合物など1種あるいは2種以上が例示される。これらは1種あるいは2種以上を混合して使用される。

【0022】これらのうち、合成ワックス、末端変性ポリオレフィンワックス類、石油系ワックス、多官能エステル化合物などが好ましい。多官能エステル化合物のなかでも示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時の吸熱ピーク温度が30～200℃、好ましくは50～180℃、60～160℃の範囲にあるペンタエリスリトールエステルや、同吸熱ピーク温度が50～80℃の範囲にあるジペンタエリスリトールエステルなどの多価エステル化合物が、トナーとしての定着－剥離性バランスの面で特に好ましい。とりわけ分子量が1000以上であり、スチレン100重量部に対し25℃で5重量部以上溶解し、酸価が10mg/KOH以下であるジペンタエリスリトールエステルは、定着温度低下に著効を示す。吸熱ピーク温度は、ASTM D3418-82によって測定された値である。上記離型剤は、結着樹脂または重合性単量体100重量部に対して、0.1～20重量部、好ましくは1～15重量部を用いる。

【0023】（帯電制御剤）帯電制御剤は、トナーの帯電性を向上させるために、着色粒子中に含有させることが好ましい。帯電制御剤としては、各種の帯電制御剤を用いることができる。帯電制御剤としては、例えば、ポントロンN01（オリエント化学社製）、ニグロシンベースEX（オリエント化学社製）、スピロブラックTRH（保土ケ谷化学社製）、T-77（保土ケ谷化学社製）、ポントロンS-34（オリエント化学社製）、ポントロンE-81（オリエント化学社製）、ポントロンE-84（オリエント化学社製）、ポントロンE-89（オリエント化学社製）、ポントロンF-21（オリエント化学社製）、COPY CHARGE NX（クラリアント社製）、COPY CHARGE NEG（クラリアント社製）、TNS-4-1（保土ケ谷化学社

製)、TNS-4-2(保土ヶ谷化学社製)、LR-147(日本カーリット社製)等の帯電制御剤、特開平11-15192号公報、特開平3-175456号公報、特開平3-243954号公報などに記載の4級アンモニウム(塩)基含有共重合体や特開平3-243954号公報、特開平1-217464号公報、特開平3-15858号公報などに記載のスルホン酸(塩)基含有共重合体等の帯電制御剤(帯電制御樹脂)を用いることができる。帯電制御樹脂は、結着樹脂との相溶性が高く、無色であり高速でのカラー連続印刷においても帯電性が安定したトナーを得ることができる点で好ましい。帯電制御剤は、結着樹脂または重合性単量体100重量部に対して、通常、0.01~10重量部、好ましくは0.1~7重量部の割合で用いられる。

【0024】(磁性材料)着色粒子は磁性材料を含有していても良い。この場合、使われる材料としては、マグネタイト、 γ -酸化鉄、フェライト、鉄過剰型フェライト等の酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属あるいはこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、錫、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガ、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属との合金およびその混合物等があげられる。

【0025】(分散安定剤)例えば懸濁重合法により着色粒子を製造する場合、分散安定剤を用いるのが好ましい。分散安定剤の具体例としては、硫酸バリウム、硫酸カルシウムなどの硫酸塩；炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩；リン酸カルシウムなどのリン酸塩；酸化アルミニウム、酸化チタン等の金属酸化物；などの金属化合物や、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄等の金属水酸化物；ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ゼラチン等水溶性高分子；アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤等を挙げることができる。これらのうち、金属化合物、特に難水溶性の金属水酸化物のコロイドを含有する分散安定剤は、重合体粒子の粒径分布を狭くすることができ、画像の鮮明性が向上するので好適である。

【0026】難水溶性金属水酸化物のコロイドを含有する分散安定剤は、その製法による制限はないが、水溶性多価金属化合物の水溶液のpHを7以上に調整することによって得られる難水溶性の金属水酸化物のコロイド、特に水溶性多価金属化合物と水酸化アルカリ金属塩との水相中の反応により生成する難水溶性の金属水酸化物のコロイドを用いることが好ましい。また、水溶性多価金属塩と水酸化アルカリ金属塩の反応比率は水溶性多価金属塩に対する水酸化アルカリ金属塩の化学当量比Aは $0.4 \leq A \leq 1.0$ の範囲である。

【0027】難水溶性金属化合物のコロイドは、個数粒径分布D50(個数粒径分布の50%累積値)が0.5

μm 以下で、D90(個数粒径分布の90%累積値)が $1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。コロイドの粒径が大きくなると重合の安定性が崩れ、またトナーの保存性が低下する。

【0028】分散安定剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常0.1~20重量部の割合で使用する。この割合が低すぎると、重合性単量体組成物の液滴を十分に安定して分散させることが困難であり、重合体粒子の凝集物が生成し易くなる。逆に、この割合が高すぎると、水系分散媒体中の粘度が上昇し、重合トナー粒径の分布が広がるので、収率が低下する。

【0029】カプセルトナーを着色粒子として用いる場合、スプレイドライ法、界面反応法、*in situ*重合法、相分離法などの方法を採用することができる。特に*in situ*重合法や相分離法は、製造効率がよく好ましい。

【0030】カプセルトナーの製造法を*in situ*重合法を例にとり、以下に説明する。分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも重合性単量体(コア用重合性単量体)、着色剤、および離型剤を含有する重合性単量体組成物(コア用単量体組成物)を懸濁させ、重合開始剤を用いて重合することにより、コア粒子を製造し、更にシェルを形成するための重合性単量体(シェル用単量体)と重合開始剤を添加し、重合することでカプセルトナーを得ることができる。コア粒子は、上述した懸濁重合法により得られるトナーと同じ要領で得ることができる。

【0031】(コア用単量体)コア用単量体として、上述した重合性単量体と同じものを例示することができる。なかでも、ガラス転移温度が、通常 60°C 以下、好ましくは $40\sim 60^{\circ}\text{C}$ の重合体を形成しうるものがコア用単量体として望ましい。ガラス転移温度が高すぎると定着温度が高くなり、逆にガラス転移温度が低すぎると、保存性が低下する。通常、コア用単量体は1種または2種以上を組み合わせ使用することが多い。

【0032】ここで重合体のガラス転移温度(T_g)は、使用する単量体の種類と使用割合に応じて以下の式で算出される計算値(計算 T_g という)である。

$$100/T_g = W1/T1 + W2/T2 + W3/T3 + \dots$$

ただし、

T_g : 共重合体のガラス転移温度(絶対温度)

$W1, W2, W3 \dots$: 共重合体を構成する単量体の重量%

$T1, T2, T3 \dots$: 共重合体を構成する各単量体からなるホモポリマーのガラス転移温度(絶対温度)

なお、WおよびTに付した番号は、同じ単量体に関する数値であることを示す。

【0033】カプセルトナーの場合、コア粒子の体積平均粒径は、通常 $2\sim 10\mu\text{m}$ 、好ましくは $2\sim 9\mu\text{m}$ 、

より好ましくは $3\sim 8\mu\text{m}$ である。また、体積平均粒径(d_v)／個数平均粒径(d_n)は、通常1.7以下、好ましくは1.5以下、より好ましくは1.3以下である。こうした粒径や粒径分布を持つトナーは、上述した懸濁重合によって得ることができる。

【0034】得られたコア粒子に、シェル用単量体を添加し、再び重合することでカプセルトナーのシェル層が形成される。シェル形成の具体的な方法としては、前記コア粒子を得るために行った重合反応の反応系にシェル用単量体を添加して継続的に重合する方法、または別の反応系で得たコア粒子を仕込み、これにシェル用単量体を添加して段階的に重合する方法などを挙げることができる。シェル成分用単量体は反応系中に一括して添加するか、またはプランジャポンプなどを使用して連続的もしくは断続的に添加することができる。

【0035】(シェル用単量体) シェル用単量体は、コア粒子を構成する重合体のガラス転移温度よりも高いガラス転移温度を有する重合体を与えるものが望ましい。シェル用単量体を構成する単量体として、スチレン、メチルメタクリレートなどのガラス転移温度が 80°C を超える重合体を形成する単量体をそれぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせ使用することができる。ここでガラス転移温度は、上述の方法と同様にして算出された値である。

【0036】シェル用単量体からなる重合体のガラス転移温度が、少なくともコア粒子用単量体からなる重合体のガラス転移温度よりも高くなるように設定する必要がある。シェル用単量体により得られる重合体のガラス転移温度は、重合トナーの保存安定性を向上させるために、通常 50°C 超過 120°C 以下、好ましくは 60°C 超過 110°C 以下、より好ましくは 80°C 超過 105°C 以下である。コア粒子用単量体からなる重合体とシェル用単量体からなる重合体との間のガラス転移温度の差は、通常 10°C 以上、好ましくは 20°C 以上、より好ましくは 30°C 以上である。

【0037】(シェル用ラジカル開始剤) シェル用単量体を添加する際に、水溶性のラジカル開始剤を添加することがカプセルトナーを得やすくするために好ましい。シェル用単量体の添加の際に水溶性ラジカル開始剤を添加すると、シェル用単量体に移行したコア粒子の外表面近傍に水溶性ラジカル開始剤が進入し、コア粒子表面に重合体(シェル)を形成しやすくなるからであると考えられる。

【0038】水溶性ラジカル開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス-2-メチル-N-1, 1'-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチルプロピオアミド等のアゾ系開始剤；クメンパーオキシド等の油溶性開始剤とレドッ

クス触媒の組合せ；などを挙げることができる。水溶性ラジカル開始剤の量は、水系媒体基準で、通常、0.001～1重量%である。

【0039】コア用単量体およびシェル用単量体は、通常80/20～99.9/0.1(重量比)で使用される。シェル用単量体の割合が過小であると保存性改善効果が小さく、逆に、過大であると定着温度の低減の改善効果が小さくなる。

【0040】カプセルトナーの場合、シェルの平均厚みは、通常0.001～1.0 μm 、好ましくは0.003～0.5 μm 、より好ましくは0.005～0.2 μm である。厚みが大きくなると定着性が低下し、小さくなると保存性が低下する。なお、本発明においてカプセルトナーのコア部のすべてがシェルで覆われている必要はない。カプセルトナーのコア粒子径およびシェルの厚みは、その電子顕微鏡観察写真から無作為に選択した粒子の大きさおよびシェル厚みを直接測ることにより得ることができる。電子顕微鏡でコアとシェルとを観察することが困難な場合、コア粒子の粒径はシェル形成工程直前の粒子を直接測定し、シェルの厚みはトナー製造時に用いたシェルを形成する単量体の量から算定することができる。

【0041】本発明に関わる着色粒子は、球形度が1～1.3の範囲の球形のものである。また、着色粒子は、BET比表面積(A) [m^2/g]、個数平均粒径(d_n) [μm] および真比重(D)の積($A \times d_n \times D$)が5～10の範囲のものであるのが望ましい。

【0042】(外添剤) 上述してきた着色粒子に、外添剤として有機微粒子とケイ酸化合物粒子と酸化チタン粒子とを添加する。有機微粒子は、その体積平均粒径が0.05～1 μm 、好ましくは0.1～0.8 μm 、球形度が1～1.3、好ましくは1～1.2の球形のものである。体積平均粒径が小さすぎるとフィルミングの発生が防止できない場合があり、逆に大きすぎると流動性が低下する場合がある。球形度が大きすぎると流動性が低下する場合がある。

【0043】有機微粒子としては、メタクリル酸エステル重合体粒子、アクリル酸エステル重合体粒子、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体粒子、スチレン-アクリル酸エステル共重合体粒子、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、コアがメタクリル酸エステル共重合体でシェルがスチレン重合体で形成されたコアシェル型粒子などなどが挙げられる。ケイ酸化合物粒子は、その体積平均粒径が0.03～1 μm 、好ましくは0.05～0.5 μm 、球形度が1～1.3、好ましくは1～1.2の球形のものである。体積平均粒径が小さすぎるとフィルミングの発生が防止できない場合があり、逆に大きすぎると流動性が低下する場合がある。球形度が大きすぎると流動性が低下する場合がある。無機微粉体がシリカの場合においては、メタノール法による疎水化

度は、30%～90%が好ましい。疎水化度は次に示す測定方法に従って求める。ケイ酸化合物粒子としては、特にシリカを98%以上含有する高純度のシリカ超微粒子が好ましい。シリカは気相分解法、燃焼法、爆燃法などいかなる方法により得られたものであってもよいが、例えば金属ケイ素粉末を燃焼させることによって生成する蒸気状のケイ素酸化物を冷却して得られるシリカは球形度が高く望ましい（特開昭60-255602号、特開平2-289404号、特開平3-170319号参照）。

【0044】この製造方法において、燃焼および冷却状態を制御することによって得られるシリカの粒径を適宜変化でき、通常、平均一次粒径（以下、単に粒径と言うことがある）が1nmから10,000nmの間で任意の大きさの粒の揃った球状の微粒子を得ることができる。このような方法により調製されたシリカは略球形の形状を有し、細孔をもたないため、トナーの帯電特性に影響を及ぼすSiOH基の含量が通常の気相法で調製されたシリカよりも使用量を少なくなる利点がある。表面処理剤を使用しなくても、あるいは使用しても少なくすることが可能となり経済的にも有利である。また粒径が大きいため、トナー耐久印字中に埋没すること無く帯電性や転写性の向上に寄与できる。また平均一次粒径5nm以上の比較的粒径の微細シリカと併用することで、相対的に流動性の低下をも抑制することが可能となる。また球形であるため、感光体を傷つけることが少ないという利点がある。

【0045】無機微粒子はシリカ及び酸化チタンが好ましい。シリカ及び酸化チタン粒子は、体積平均粒径が5～40nm、好ましくは10～30nmのものである。体積平均粒径が小さすぎると低温低湿時にチャージアップして印字濃度が低下するという問題があり、逆に大きすぎると高温高湿時にチャージダウンしてかぶりが多くなるという問題がある。

【0046】ケイ酸化合物粒子とシリカ、酸化チタン粒子は、メタノール法で測定される疎水化度が30～90%であるものが好ましい。こうした疎水化度をもつ粒子は、ケイ酸化合物粒子やシリカ粒子、酸化チタン粒子をシランカップリング剤やシリコンオイルなどで疎水化処理するなどして得ることができる。

【0047】本発明においては、外添剤として、さらにこれらの微粒子以外に、上述の球形度をはずれた有機微粒子、ケイ酸化合物粒子を用いることもでき、また無機微粒子としてシリカや酸化チタン以外の、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化錫、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムなどを用いることもできる。こうした先に詳述してきた微粒子以外の微粒子は、全外添剤量に対して20重量%以下、好ましくは10重量%以下の範囲で併用するのが望ましい。

【0048】

【実施例】以下に、実施例および比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、部および%は、特に断りのない限り重量基準である。本実施例では、以下の方法で評価した。

【0049】（評価方法）

・体積平均粒径

着色粒子（トナー粒子）の体積平均粒径（ d_v ）及び粒径分布即ち体積平均粒径と個数平均粒径（ d_p ）との比（ d_v/d_p ）はマルチサイザー（ベックマン・コールター社製）により測定した。このマルチサイザーによる測定は、アパーチャー径：100 μ m、媒体：イソトンII、濃度10%、測定粒子個数：100000個の条件で行った。

・個数平均粒径

各種外添剤の粒径は、各粒子の電子顕微鏡写真を撮影し、その写真を画像処理解析装置ルーゼックスIID〔株〕ニレコ製〕により、フレーム面積に対する粒子の面積率：最大2%、トータル処理粒子数：100個の条件で測定し、解析した平均値である。

・球形度

球形度（ S_c/S_r ）は、各粒子の電子顕微鏡写真を撮影し、その写真を画像処理解析装置ルーゼックスIID〔株〕ニレコ製〕により、フレーム面積に対する粒子の面積率：最大2%、トータル処理粒子数：100個の条件で測定し、解析した平均値である。

・疎水化度

無機微粉体0.2gを200mlのビーカーに秤取り、純水50mlを加え、マグネティックスターラーにより攪はんしながら、液面下へメタノールを徐々に加えた。液面上に粉体が認められなくなった点を終点とし、次式により疎水化度を算出した。

$$\text{疎水化度 (\%)} = X / (50 + X) \times 100$$

X：メタノール使用量（ml）

【0050】・カブリ

市販の非磁性一成分現像方式のプリンター（印刷速度：12枚/分）に再生紙をセットして、このプリンターの現像装置に評価する現像剤を入れ、35℃×80RH%（H/H）環境下で一昼夜放置後、初期から連続印字を7500枚行い、白色度計（日本電色製）で感光体の非画像部のカブリを調べた。印字途中、停止させ、現像後の感光体上の非画像部のトナーを付着させた粘着テープ（住友スリーエム社製スコッチメンディングテープ810-3-18）を印字用紙に貼り付け、その白色度B、粘着テープだけを印字用紙に張り付け、その白色度をAとすると、カブリ（%）＝（（A-B）/A）×100の計算式で算出されるカブリ値を用いた。測定は、10枚目と7500枚目を対象として行った。

・7500枚印字状態

カブリの測定により印刷された7500枚目の印刷状態

を目視により確認した。

【0051】・表面電位

市販のプリンター（印刷速度：12枚／分）に再生紙をセットし、トナーを入れ、1昼夜、23℃、50%相対湿度の環境下に放置後、画像を一定枚数印字し、印字途中で停止し、その後、現像ローラ上の未現像トナー部分に表面電位計を一定距離で当てて表面電位量を測定した。測定は、10枚目と7500枚目を対象として行った。

【0052】（実施例1～4、比較例1～6）スチレン80部、n-ブチルアクリレート20部、カーボンブラック（商品名「#25B」、三菱化学社製；一次粒径40nm）6部、帯電制御剤（商品名「スピロンブラックTRH」、保土ヶ谷化学社製）0.5部、ジビニルベンゼン0.6部、t-ブチルメルカプタン1部、およびサゾールワックス（商品名「パラフリント スプレー30」、サゾール社製）2部を室温下、ビーズミルで分散させ、均一混合液を得た。前記混合液を攪拌しながら、重合開始剤「パーブチルO」（商品名：日本油脂社製）5部を添加し、液滴が均一になるまで攪拌を継続し、重合性単量体組成物を得た。

【0053】他方、イオン交換水250部に塩化マグネシウム（水溶性多価金属塩）9.5部を溶解した水溶液に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム（水酸化アルカリ金属）4.8部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド（難水溶性の金属水酸化物コロイド）分散液を調製した。上記コロイドに、上記重合性単量体組成物を投入しTKホモミキサーを用いて12000rpmの回転数で高剪断攪拌して、重合性単量体混合物の液滴を造粒した。この造粒した重合性単量体混合物の水分散液を、攪拌翼を装着した反応器に入れ、90℃で重合反応を開始させ、8時間重合した後冷却し、重合体粒子の水分散液を得た。

【0054】上記により得た重合体粒子の水分散液を攪拌しながら、硫酸により系のpHを4以下にして酸洗浄を行い、濾過により水を分離した後、新たにイオン交換水500部を加えて再スラリー化し水洗浄を行った。その後、再度、脱水と水洗浄を数回繰り返して、固形分を濾過分離した後、乾燥機にて45℃で2昼夜乾燥を行い、着色粒子A1を得た。着色粒子の体積平均粒径は7.8μmであり、粒径分布の指標である体積平均粒径

（dv）／個数平均粒径（dp）は1.25であった。また、液滴の攪拌時間を半分にしたこと以外は、着色粒子A1と同様にして、体積平均粒径が7.5μm、球形度が1.35の着色粒子A2を得た。

【0055】上述の方法により得られた着色粒子A1またはA2 100部、表1または2記載の処方外添剤を、それぞれ混合し、ヘンシェルミキサーで10分間、回転数1400rpmで混合し、トナーを得た。得られたトナーについて、印字評価を行った。結果を表1および2に示す。外添剤として使用した粒子は以下の通りである。「有機微粒子B1」は、個数平均粒径が0.4μm、球形度が1.16のものであり、「有機微粒子B2」は、個数平均粒径が0.4μm、球形度が1.42のものであり、「有機微粒子B3」は、個数平均粒径が1.2μm、球形度が1.12のものであり、「有機微粒子B4」は、個数平均粒径が0.01μm、球形度が1.25のものである。いずれの有機微粒子も、コアがメタクリル酸エステル共重合体でシェルがスチレン重合体で形成されたコアシェル型粒子である。

【0056】「球形シリカC1」は個数平均粒径が0.1μm、球形度（Sc/Sr）1.12、疎水化度68%の球形シリカであり、「球形シリカC2」は個数平均粒径が0.5μm、球形度（Sc/Sr）1.16、疎水化度62%の球形シリカである。「球形シリカC1」と「球形シリカC2」は、いずれもアルコキシシランを火炎中で燃焼分解して得られたシリカをヘキサメチルジシラザン（HMDS）により疎水化処理したものである。「球形シリカC3」は、個数平均粒径が1.5μm、球形度が1.18であり、「球形シリカC4」は、個数平均粒径が0.02μm、球形度が1.12である。「球形シリカC3」と「球形シリカC4」は、いずれも四塩化ケイ素を加熱蒸発させてこれを酸素火炎中で加水分解して得られたシリカをHMDSにより疎水化処理して得られた体積平均粒径12μm、疎水化度74%の気相分解法により得られたシリカである。同様に表1及び2中、「シリカ微粒子」は粒径が12μmのものであり、「酸化チタン」は粒径が20μmのものである。

【0057】

【表1】

(表 1)

		実施例			
		1	2	3	4
着色粒子A1		100	100	100	100
外 添 剤	有機微粒子B1	0.5	0.5	0.5	0.5
	球形シリカC1	1.0	—	1.0	—
	球形シリカC2	—	1.0	—	1.0
	シリカ微粒子	0.3	0.3	—	—
	酸化チタン	—	—	0.3	0.3
表面電位					
10枚印字		103	123	110	149
7500枚印字		114	130	97	126
カブリ					
初期		1	1	2	1
7500枚印字		5	6	4	3
7500枚印字状態		良好	良好	良好	良好

【0058】

【表2】

(表 2)

		比較例					
		1	2	3	4	5	6
着色粒子A1		—	100	100	100	100	100
着色粒子A2		100	—	—	—	—	—
外 添 剤	有機微粒子B1	0.5	—	—	—	0.5	0.5
	有機微粒子B2	—	0.5	—	—	—	—
	有機微粒子B3	—	—	0.5	—	—	—
	有機微粒子B4	—	—	—	0.5	—	—
	球形シリカC1	1.0	1.0	—	—	—	1.0
	球形シリカC2	—	—	1.0	1.0	—	—
	球形シリカC3	—	—	—	—	1.0	—
	球形シリカC4	—	—	—	—	—	1.0
	シリカ微粒子	0.3	0.3	0.3	—	—	—
	酸化チタン	—	—	—	0.3	0.3	0.3
表面電位							
10枚印字		78	87	122	223	78	216
7500枚印字		64	91	151	236	83	220
カブリ							
初期		7	4	3	2	3	3
7500枚印字		16	8	5	5	7	12
7500枚印字状態		良好	かすれ	かすれ	汚れ	かすれ	良好

【0059】以上の結果から、特定の外添剤を用いた実施例では、感光体でのカブリもなく、良好な印字が得られ、本発明の範囲をはずれた外添剤を用いた比較例では、7500枚印刷後に感光体でのカブリがあったり、かすれや汚れのある印字となることが判った。比較例1や6のように印字が良好に見える場合であっても、感光

体にカブリがあると、高温高湿などの劣悪な環境においては印字への悪影響がある。

【0060】

【発明効果】本発明によれば、再生紙であってもカブリ、かすれの無い、印字濃度が高い画像を得ることができる。